

ナフタリンのクロルメチル化について (第1報)

野 路 末 吉
高 島 徹

On the Chloromethylation of Naphthalene (Part I)

Sueyosi NOZI
Toru TAKASIMA

We have intended to prepare α -chloromethyl naphthalene in a good yield that is an important starting material of naphthyl acetic acid—as well-known plant growth regulator.

Naphthalene (21.5g), paraformaldehyde (5g), concentrated hydrochloric acid (33g), 84.25% concd. sulfuric acid and some of mercury compound (0.2~1.0% to naphthalene) as a condensing agent are mixed and heated in a reaction vessel under vigorous stirring.

When the reaction has been made at 80~85°C for 7 hours, the yield of α -chloromethyl naphthalene is easily obtained in a more than 90% (based on naphthalene consumed). yield. Particularly, Mercurous chloride shows a better yield.

前 言

植物ホルモンとして著名な α -ナフチル醋酸の原料である α -クロルメチルナフタリンの収量よき合成法を目的として本研究を行つた。 α -クロルナフタリンの合成法はブラン又はケレー反応に端を発し、その後、多数の研究改良法が発表されているが大別するとフォルマリン又はパラフォルムアルデヒドに塩素化剤として乾燥塩酸ガス或は濃塩酸を単独又は共用し縮合剤としては^(2~16) 磷酸、硫酸、酢酸、塩化亜鉛等を、これまた単独或は併用している。中には溶媒として石油系炭化水素を用いるものもあるが得量は40~75%位である。我々は工業的製法としてパラフォルムアルデヒドに最も簡単な濃塩酸と硫酸を用いるに当り硫酸の濃度、反応時間及び触媒効果等を調べた。本報では硫酸濃度 84.25%のものを使用し目的物を悠に90%以上の得量で得た。

実 験

(1) 使用薬品及び反応操作

本実験に用いた薬品は何れも市販品化学純のものであり反応はガラス製四頸丸底フラスコ（内容は200c.c., 300c.c., 500c.c., 等を用いたが大差なかつた故、主に300c.c.のものを使用した）に温度計、滴下ロート、凝縮管及び攪拌機を装備し次の如く操作した。

先ず反応容器にパラフォルムアルデヒド 5g をいれ、これを覆うようにナフタリン 21.5g を撒布し濃塩酸 33g を注加、湯煎中にて静かに加温する、ナフタリンが殆んど融解する頃、塩酸ガスの逸散を注意しつつ徐々に攪拌始め硫酸 25.1g を滴下する。かくして液温を80~85°Cに保ちつつ攪拌を速める時は反応の進むにつれ塩酸ガスの吸収が認められ円滑に操作される。約1時間余にして淡黄色の油状物が液面上層に見うけられる、所定反応時間後、内容物を分液ロートに移しエーテルに移行せしめ酸液と分離、エーテル液を水洗後、10%炭酸ソーダ液で洗浄、更に水洗して無水炭酸カリで

充分乾燥する。この乾燥エーテル液よりエーテルを加温留去し残液を減圧蒸留にて未反応のナフタリンを回収、更に所要減圧度で目的物を分留する。残留分は二置換体及び重合体等であるが、この所理は他日においた。なを触媒は初めより添加した。

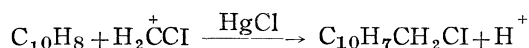
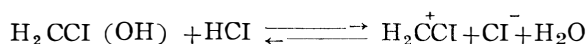
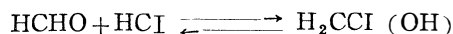
(2) 実験結果は次表の通りである。

実験番号	反応時間(h)	α 物(g)(A)	回収ナフタリン(g)	残留分(g)	触媒対ナフタリン(%)	α 物の理論得量対消費ナフタリン(g)(B)	収量(%) (A/B)
1	7	15.2	6.8	6.2	HgC ₂ 1.0	17.6	86.3
2	4.5	15.2	10.1	5.6	" 1.0	15.7	96.7
3	4.5	14.2	10.1	3.7	" 1.0	15.7	90.4
4	7	15.4	8.2	5.4	" 0.5	18.3	84.1
5	4	15.1	9.5	3.3	" 0.5	16.4	92.0
6	7	15.7	8.5	2.3	" 0.2	17.9	87.7
7	4	13.2	8.8	3.9	" 0.2	17.4	75.9
8	7	15.6	9.9	4.3	HgCl 1.0	16.0	97.5
9	4	14.7	8.0	2.0	" 1.0	18.6	79.0
10	※7	13.5	11.2	2.5	" 1.0	14.2	95.3
11	※14	14.8	10.3	2.8	" 1.0	15.4	96.1
12	7	17.0	7.7	4.3	" 0.5	18.9	90.0
13	4	16.2	8.3	3.5	" 0.5	18.2	89.5
14	7	17.2	7.0	3.5	HgO 1.0	19.9	86.4
15	4	16.8	5.9	4.7	" 1.0	21.5	78.5
16	4	17.2	9.8	2.5	" 0.5	16.1	106.0?
17	4	17.9	7.5	2.6	" 0.5	19.2	93.2
18	7	14.8	4.8	5.7	なし	22.9	64.5
19	14	12.5	7.0	8.5	なし	19.9	62.8

※印は初め2時間だけ80~85°Cにて行いその後は58~62°Cで反応せしめたもの。

考 察

本反応は次式に示すように先ずクロルメタノール CH₂Cl(OH) が生成され、これが恐らく CH₂Cl⁺ の如き陽性試薬としてナフタリンの I 位を攻撃すると考がえられている。そして従来硫酸、酢酸、磷酸等が触媒として用いられているが特に本実験にて用いられた水銀化合物はナフタリンの硫酸化反応の際に見られる如く好んで I 位に附加するから当然よき影響を与えたものであろう



しかし、この際、温度を高く且つ反応時間を長くする時は二置換体や重合体等の副反応が現われ反対に温度低く反応時間短い場合は反応物は固化し分離しにくく未反応のナフタリン量大であり何れにしても目的物の収量は減少する。故に副反応を抑制しつゝ目的物の好収量を希むには、ある程度未反応ナフタリンの回収を許容せねばならない。本実験はこれに主眼を置き残留分の少なる条件を求めていつたわけである。又水銀触媒は硫酸化反応を類推したのと攪拌機シール用の水銀が、たまたま反応液中に落下したものを、そのまま反応せしめた場合、収量の増大した例により更に確信を持つて使用し出したのである。

残留分はエーテル、ベンゼン、氷酢酸等に溶け、これより M. P. 144~149°C の二置換体と思われる結晶質を可成り、よい量得られたが、この処理は別にした。なを減圧蒸留の際、内容物の樹脂化が生ずるのは既報の如く被蒸留液から酸、水及びアルカリ等の除去が不完全な時、又加熱時間が余り長い場合に見受けられた。⁽²⁻¹⁶⁾

結 言

I-クロルメチルナフタリンをパラフォルムアルデヒド、濃塩酸及び 84.25% 硫酸で合成するに当り反応温度、反応時間、水銀触媒の効果等を調べた結果

- (1) 反応温度 80~85°C では 7 時間で充分である。
- (2) 反応温度 80~85°C で初め 2 時間操作し後 58~62°C にて 5 時間行えば更に好収量をうる。
- (3) 水銀触媒の使用は未だ見あたらないが確かに優れた効果がありナフタリンに対し 0.2~1.0% 添加することにより常に 90% 以上の収量が得られ特に甘汞がよいようである。

(本報は昭和 34 年 11 月 4 日、日本化学会近畿支部、高分子学会北陸支部、繊維機械学会近畿支部、繊維学会、連合地方大会(於福井大学工学部)にて発表した。)

参 考 文 献

- 1) 理化学研究所彙報、第 21 輯 P. 509~19
- 2) Blac, Bull, Soc, chim (4) 33, 319 (1923)
- 3) Jones, U.S. Pat. 2,212,099 [C.A., 35, 462 (1941)]
- 4) Coles and Dodas, J. Am. chem. Soc., 60, 853 (1938)
- 5) Reddel and Lange, Ger. pat, 508,890 [C.A., 25, 716 (1931)]
- 6) Roblin and Hechenbleikner, U.S. pat. 2,166,554 [C.A. 33, 8628 (1939)]
- 7) Darzens and Levy compt rend. 202, 74 (1936)
- 8) Fieser and Novello J. Am chem. Soc, 62, 1856 (1940)
- 9) Fieser and Gates J Am chem Soc, 62, 2338 (1940)
- 10) Ruggli and Burckhardt Helv him Acta, 23, 443 (1940)
- 11) Tschunkur and Fieser Ger pat, 509,149 [C.A., 25, 711 (1931)]
- 12) Anderson and Short J chem Soc, 1933, 485.
- 13) Cambon Can J Research 17B, 12 (1939)
- 14) Manske and Ledingham, Can. J. Research 17B, 15 (1939)
- 15) Lock and Walfer Ber 75, 1158 (1942)
- 16) Fuson and McKeever Organic Reactions, Vol I, p. 63, John Wiley Sons, 1942.